



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Übersetzung der  
europäischen Patentschrift

⑥⑦ EP 0 693 961 B1

⑩ DE 694 00 874 T 2

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
B 01 D 71/02

B 01 D 69/08  
D 01 D 5/08  
D 01 D 5/24  
D 01 D 5/247  
D 01 F 1/08  
D 01 F 9/08  
C 04 B 35/10  
C 04 B 35/584  
C 04 B 35/653

DE 694 00 874 T 2

②① Deutsches Aktenzeichen:	694 00 874.5
⑧⑥ PCT-Aktenzeichen:	PCT/NL94/00069
⑧⑥ Europäisches Aktenzeichen:	94 913 206.2
⑥⑦ PCT-Veröffentlichungs-Nr.:	WO 94/23829
⑧⑥ PCT-Anmeldetag:	30. 3. 94
⑧⑦ Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung:	27. 10. 94
⑧⑦ Erstveröffentlichung durch das EPA:	31. 1. 96
⑧⑦ Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:	6. 11. 96
④⑦ Veröffentlichungstag im Patentblatt:	6. 3. 97

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①  
15.04.93 NL 9300642

⑦③ Patentinhaber:  
Nederlandse Organisatie voor  
Toegepast-Natuurwetenschappelijk Onderzoek  
TNO, Delft, NL

⑦④ Vertreter:  
GRAMM, LINS & PARTNER, 38122 Braunschweig

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:  
BE, DE, ES, FR, GB, IT, LU, NL

⑦② Erfinder:  
TERPSTRA, Rinse, Alle, NL-5663 JR Geldrop, NL;  
VAN EIJK, Joost, Petrus, Gerardus, Maria, NL-5056  
BX Berkel-Enschot, NL; FEENSTRA, Frits, Kornelis,  
NL-2623 JM Delft, NL

⑤④ VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON KERAMISCHEN HOHLFASERMEMBRANEN ZUR MIKORFILTRATION,  
ULTRAFILTRATION UND GASTRENNUNG

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II 5 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 694 00 874 T 2

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von keramischen Hohlfasermembranen zur Mikrofiltration, Ultrafiltration und Gastrennung, wobei die Filtermembranen einen  
5 Außendurchmesser von 0,5 bis 3 mm und eine Wandstärke von 30 bis 500 µm haben.

Trennverfahren sind von großer wirtschaftlicher Bedeutung für die Konzentration und Trennung von Gasen und Flüssigkeiten. Die  
10 Membrantechnologie wird auf diesem Gebiet in ständig zunehmendem Ausmaß verwendet. Die Verwendung von Hohlfasermembranen in einem Trenn- oder Konzentrationsprozeß bringt eine Reihe von Vorteilen mit sich:

15 Da das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen relativ hoch ist, wird die Effizienz des Konzentrations- oder Trennprozesses hoch sein; das Verfahren ist außerdem leicht durchzuführen und an die Bedürfnisse anzupassen.

20 Das obengenannte Verhältnis von Oberfläche zu Volumen ist von entscheidender Bedeutung, um mit anderen Membrantypen konkurrieren zu können.

Hohlfasermembranen stehen schon seit Jahren zur Verfügung und  
25 werden weitverbreitet verwendet. Handelsübliche Hohlfasermembranen bestehen aus Polymermaterial und sind demzufolge empfindlich gegen korrosive Bedingungen und höhere Temperaturen. Um dieses Problem zu lösen, sind bereits Versuche unternommen worden keramische Hohlfasermembranen herzustellen, z.B. durch Kondensieren  
30 von Dampf auf einem Karbondraht und anschließendes Entfernen des Drahtes. Ein Sol-Gel-Verfahren zur Herstellung von dünnen keramischen Membranen auf einem porösen keramischen Hohlfasersubstrat ist auch bereits beschrieben worden in "Journal of  
35 Membrane Science", 59 (1991), Seiten 81 bis 99. Diese Versuche haben jedoch nicht zu einer Situation geführt, daß keramische Fasern im Handel erhältlich wären.

Trocken- und Naßspinnen sind zusammen mit Schmelzspinnen die üblichsten Spinnverfahren auf dem Gebiet der Faserherstellung. Trotz der Tatsache, daß das Schmelzspinnen das Ökonomischste für die Faserherstellung ist (s. Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering, Volume 6, John Wiley and sons, 1986, Seite 805) wurde dieses Verfahren nach unserem besten Wissen niemals vorher zur Herstellung keramischer Hohlfasermembranen verwendet.

Das Ziel der Erfindung ist es, ein gattungsgemäßes Verfahren bereitzustellen, mit Hilfe dessen keramische Hohlfasermembranen zur Mikrofiltration, Ultrafiltration und Gastrennung in einem industriellen Maßstab hergestellt werden können.

Nach der Erfindung ist dieses Verfahren dadurch charakterisiert, daß durch Füllen bzw. Andicken eines thermoplastischen Polymer-Bindemittelsystems mit einem keramischen Pulver eine Paste gemacht wird, das thermoplastische Bindemittelsystem durch Erwärmen plastifiziert wird und die Paste durch Schmelzextrudieren durch eine Spinn Düse zu keramischen Hohlfasern verarbeitet und ausgeformt wird, daß das Bindesystem mittels thermischer Diffusion entfernt wird und daß die Pulverteilchen zusammengesintert werden, um keramische Hohlfasermembranen zu erhalten.

Für das keramische Pulver wird vorzugsweise Siliciumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) verwendet, es können jedoch auch Aluminiumoxid, Siliciumcarbid und andere Substanzen verwendet werden.

Das thermoplastische Bindemittelsystem wird mit dem keramischen Pulver zu 40 zu 60 Vol.-% aufgefüllt.

Es wurde gefunden, daß ein thermoplastisches Bindemittelsystem der folgenden Zusammensetzung gute Ergebnisse liefert: 37 Gew.% Polyethylenvinylacetat, 23 Gw.% Ethylen-bis-Stearylamid, 15 Gew.% Dioctylphthalat, 11 Gew.% Ölsäure, 12 Gew.% Polyglycol ester und 2 Gew.% Polyglycolether.

Die Verwendung des Verfahrens nach der Erfindung kann zu Faser-  
membranen mit einem Verhältnis von Oberfläche zu Volumen von  
wenigstens  $1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$  führen.

5 FR-A-2466269 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Röhren  
aus keramischem Trägermaterial. Durch Mischen eines  
mineralischen oder anorganischen Pulvers mit einem Bindemittel,  
z.B. einem organischen Bindemittel, werden mehrere Pasten her-  
gestellt. Aus jeder dieser Pasten wird eine Schicht gemacht und  
10 die Schichten werden simultan zu Röhren extrudiert oder ausge-  
spinnen. Die erhaltenen Röhren werden einem Sintervorgang unter-  
worfen. Schließlich wird eine mikroporöse Schicht auf die Röhren  
aufgebracht. Obwohl von einem thermoplastischen Bindemittel die  
Rede ist, erfolgt kein Erhitzen, um das Bindemittel weich zu  
15 machen, die Paste wird nicht durch Schmelzextrusion verarbeitet  
und die erzeugten Membranröhren bestehen aus mehreren Schichten.

FR-A-2502508 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von kerami-  
schen röhrenförmigen Ultrafiltrationsmembranen, welches umfaßt:

20 - Herstellung eines Trägerrohres durch Extrudieren einer Pa-  
ste bestehend aus einer sinterbaren Zusammensetzung mit  
relativ groben Körnern und einem organischen Bindemittel  
und Aufbringen einer dünnen Schicht auf dem Trägerrohr,  
25 wobei die dünne Schicht aus einer sinterbaren Zusammenset-  
zung mit relativ feinen Körnern und einem organischen Bin-  
demittel besteht, und Aussetzen des Produkts einer Tempera-  
tur, die seine Sinterung ebenso wie die Zersetzung des ora-  
nischen Bindemittels bewirkt. Die Bindematerialien sind  
30 nicht von thermoplastischer Natur, es findet kein Erwärmen  
statt, um eine Schmelzextrusion zu erhalten und das Endpro-  
dukt ist nicht eine einschichtige Hohlfasermembran. Das  
Verhältnis von Fläche zu Volumen wird einen relativ gerin-  
gen Wert haben.

DE-A-2919510 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von anorganischen Hohlfasern, welches umfaßt:

- 5       - Herstellen einer Lösung eines organischen faserbildenden Polymers mit einem darin dispergierten anorganischen Material, welches gesintert werden kann,
- Trocken- oder Naßspinnen der Lösung durch eine Spinndüse,
- 10       - Ausformen einer Polymerhohlfaser, die mit dem anorganischen Material beladen ist, Entfernen des Polymers und
- Sintern des anorganischen Materials zur Bildung anorganischer Hohlfasern, die die Abmessungen wie im Oberbegriff von Anspruch 1 definiert haben.

15       GB-A-2022565 beschreibt die Herstellung von keramischen Hohlfasermembranen mit einem Außendurchmesser von 50 bis 6000  $\mu\text{m}$  und einer Wandstärke von 20 bis 300  $\mu\text{m}$ . Die Mischung, aus der die Fasermembranen gemacht werden, kann aus einem anorganischen Material bestehen, welches gleichförmig in einer Polymerlösung dispergiert ist, welche das faserbildende organische Polymer gelöst in einem geeigneten Lösungsmittel enthält. Die Konzentration des organischen Polymers in der Lösung ist ausreichend, um, wenn die Lösung das anorganische Material enthält, die polymeren Vorläufer-Hohlfasern durch Trocken- und/oder Naßspinn-  
20       techniken zu erhalten. Diese Beschreibung offenbart nicht die Schmelzextrusion einer durch Erwärmen plastifizierten Paste.

30       Die Erfindung wird nun anhand der schematischen Abbildung im Einzelnen erklärt. In der Abbildung ist ein Extruder 1 zu erkennen, der die zu verspinnde Paste mittels einer Spinnpumpe 2 in die Spinndüse 3 einführt. Ein Gasbehälter 4 leitet Gas über ein Reduzierventil 5 in eine Leitung, die zentral in der Spinn-  
35       düse endet und mittels einer Gasdüse sicherstellt, daß die hergestellte Hohlfaser offengehalten und abgekühlt wird. Die Hohlfaser wird dann einer Wärmenachbehandlung in einem Abbrandofen 6 und einer Sintereinrichtung 7 unterworfen.

Die Paste, die zu Hohlfasermembranen ausgesponnen wird, besteht aus einem thermoplastischen Polymer-Bindemittelsystem und einem keramischen Pulver. Das thermoplastische Polymersystem wird bei einer Temperatur zwischen 50 und 220° C plastisch und dient als Hilfsmittel während der Ausformung (und Sinterung). Der Prozentsatz an keramischem Pulver liegt zwischen 30 und 70 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 45 und 55 Vol.-%. Die Paste wird in einem Mischer vermengt und nach dem Abkühlen granuliert. Das Granulat wird dann in den Extruder 1 eingeführt, wo es wieder schmilzt, und über die Spinnpumpe 2 und die Spindüse 3 zu Hohlfasermembranen ausgeformt wird.

Das Polymerbindemittelsystem wird in dem Abbrandofen 6 entfernt, wonach die verbliebene Form in einer Sintereinrichtung 7 gesintert wird.

Das thermoplastische Bindemittel in der Paste kann die folgende Zusammensetzung haben.

Komponente	Hersteller	Typ	Gew. %
Polyethylenvinylacetat	Esso	Escorene Ultra UL	37
Ethylen-bis-Stearylamid	Hoechst	02020	23
Diöctylphthalat	Hoechst	Wachs C Mikro-	
		pulver PM	15
Ölsäure	Merck		11
Polyglycolester	Hoechst		12
Polyglycolether	Hoechst	Genagen C-100	2
		Arkopal N-100	

Das keramische Pulver in der Paste besteht vorzugsweise aus Siliciumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), obwohl Aluminiumoxid, Siliciumcarbid, Sialon und andere keramische Pulver auch verwendet werden können. Das Gas, welches in das Innere der ausgesponnenen Faser eingeblasen wird, ist z.B. Stickstoff im Falle von Siliciumnitridpulver und z.B. Sauerstoff oder Luft im Falle von Aluminiumoxidpulver. Die Art des Gases ist kein kritischer Faktor für die

## Verarbeitung.

Im Falle eines Materials auf Siliciumnitridbasis kann ein bestimmter Anteil an Sinterhilfsstoff, z.B. Yttriumoxid oder Aluminiumoxid zu der Paste zugegeben werden, um die Porosität zu kontrollieren.

Die Temperatur in dem Abbrandofen ist ungefähr  $500^{\circ}\text{C}$  und die in dem Sinterofen ist ungefähr  $1300^{\circ}\text{C}$  im Falle von Aluminiumoxidpulver und ungefähr  $1650^{\circ}\text{C}$  im Falle von Siliciumnitridpulver. Die Sinterung erfordert etwa zwei Stunden.

Die erhaltenen Hohlfasermembranen sind in der Lage, einer korrosiven Umgebung und einer relativ hohen Temperatur standzuhalten. Der Außendurchmesser beträgt vorzugsweise weniger als 2 mm. Die kleinste Abmessung für den Außendurchmesser liegt im Bereich von 500  $\mu\text{m}$ . Die Wandstärke beträgt zwischen 30 und 500  $\mu\text{m}$ . Das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen ist größer als  $1000\text{ m}^2/\text{m}^3$ . Die Porosität beträgt 30 bis 50 %.

Speziell Siliciumnitrid hat eine hohe Festigkeit und Dichte und darüber hinaus eine sehr hohe Temperaturbeständigkeit und Korrosionsbeständigkeit. Die Porengröße kann zwischen 0,1 und 0,5  $\mu\text{m}$  eingestellt werden und die Dichte und die Porengröße können mit Hilfe eines Sinterhilfsstoffs und mit Hilfe der Sintertemperatur kontrolliert werden. Wie offensichtlich ist, sind verschiedene Modifikationen und Zusätze innerhalb des Umfangs der Erfindung möglich. Das gewählte keramische Pulver kann auch Hydroxyapatit sein, ein Keramikpulver, das biokompatibel ist und das in künstlichen Knochen oder als Knochenersatzmaterial verwendet wird. Die Teilchengröße-Verteilung des Pulvers kann wichtig sein. Eine breite Verteilung führt zu einem höheren Füllgrad. Die absolute Teilchengröße ist wichtig für den Bindemittelsystem-Entfernungsprozeß. Je kleiner die Partikel sind, desto kleiner werden die Poren des gebildeten Produktes sein und um so schwieriger wird es sein, das Bindemittelsystem zu entfernen.

Durch Zusatz relativ großer Mengen an Sinteradditiven und/oder durch Anwenden einer höheren Sintertemperatur und längerer Sinterzeit sollte es möglich sein, die mittels der Erfindung hergestellten Hohlfasern dicht zu sintern.



# Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von keramischen Hohlfasermembranen zur Mikrofiltration, Ultrafiltration und Gastrennung, wobei die Filtermembranen einen Außendurchmesser von 0,5 bis 3 mm und eine Wandstärke von 30 bis 500 µm haben, dadurch gekennzeichnet, daß durch Füllen bzw. Andicken eines thermoplastischen Polymer-Bindemittelsystems mit einem keramischen Pulver eine Paste zubereitet wird, das thermoplastische Bindemittelsystem durch Erwärmen plastifiziert wird und die Paste durch Schmelzextrudieren durch eine Spinn Düse zu keramischen Hohlfasern verarbeitet und ausgeformt wird, daß das Bindemittelsystem mit Hilfe von thermischer Diffusion entfernt wird und daß die Pulverpartikel zusammengesintert werden, um keramische Hohlfasermembranen zu erhalten.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das keramische Pulver aus Siliciumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) besteht.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das keramische Pulver aus Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) besteht.
4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittelsystem mit bis 40 bis 60 Vol.-% keramischem Pulver gefüllt bzw. angedickt wird.
5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittelsystem die folgende Zusammensetzung hat: 37 Gew.% Polyethylenvinylacetat, 23 Gew.% Ethylen-bis-Stearylamid, 15 Gew.% Dioctylphthalat, 11 Gew.% Ölsäure, 12 Gew.% Polyglycolester und 2 Gew.% Polyglycolether.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von Faseroberfläche zu Volumen wenigstens  $1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$  beträgt.

1/1

